

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-209126

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

(51)Int.Cl. <sup>c</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/02		9279-4H		
19/54	Z	9279-4H		
G 0 2 F 1/13	1 0 1			
	5 0 0			

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-13071	(71)出願人 000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日 平成7年(1995)1月30日	(72)発明者 廣沢 一郎 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内
	(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 液晶材料およびその合成方法

(57)【要約】

【目的】 カーボンナノチューブを散乱体とした液晶材料の提供。

【構成】 チューブの径、長さ、多重度の揃ったカーボンナノチューブに、親水基または疎水基を付加し、それを親水性または疎水性の溶媒に展開することにより、コロイド溶液の本発明の液晶材料が得られる。この液晶材料は、ネマチック液晶の挙動を示し、ナノチューブの径、長さ、多重度、溶媒中のカーボンナノチューブの濃度を変えることにより、誘電率異方性や転移温度を制御することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】親水基でチューブ表面が修飾されたカーボンナノチューブを散乱体とし、前記散乱体が親水性溶媒に展開されたコロイド溶液からなることを特徴とする液晶材料。

【請求項2】疎水基でチューブ表面が修飾されたカーボンナノチューブを散乱体とし、前記散乱体が疎水性溶媒に展開されたコロイド溶液からなることを特徴とする液晶材料。

【請求項3】前記カーボンナノチューブが、前記チューブの長さと径と多密度が揃ったカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の液晶材料。

【請求項4】カーボンナノチューブを減圧で親水性ガス雰囲気下で加熱し前記チューブ表面を前記親水基で修飾した後、得られた前記カーボンナノチューブを親水性の溶媒に展開する工程からなることを特徴とする液晶材料の合成方法。

【請求項5】カーボンナノチューブを減圧で疎水性ガス雰囲気下で加熱し前記チューブ表面を前記疎水基で修飾した後、得られた前記カーボンナノチューブを疎水性の溶媒に展開する工程からなることを特徴とする液晶材料の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は表示素子に用いられる液晶材料に関するもので、カーボンナノチューブを用いた液晶材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の液晶材料では、屈折率の異方性や等方性液体相-液晶相の相転移温度を、散乱体となる液晶分子の構成要素を変えて新たに合成したり、特性の異なる複数種の液晶を調合することにより制御していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の通常のネマチック液晶の分子は、2個のベンゼン環を連結基で繋いだ主要部と分子の両端の末端基をもち、主要部にはターフェニル、アジキシベンゼン、ニトロンが用いられる。ベンゼン環の水素をハロゲンやメチル基、エチル基等で置換し、主要部の体積を大きくすると転移温度が下がる傾向があるが、はっきりとした法則性はない。末端基は形状の柔軟性にとむアルキル基かアルコキシリ基であり、この部分の長さが転移温度に影響をあたえるが、基の長さと転移温度の間に法則性はない。この為に転移温度が制御された液晶分子の合成は試行錯誤によるしかない。さらに、液晶分子の屈折率異方性は分極率で決まり、特定の化学結合がもつ分極率が既にあたえられているので、それをもとに分子の分極率を予想することができるといえ、転移温度と屈折率異方性の両方が制御された液晶の合成には数多くの試行錯誤の過程が必要である。また

2

溶媒との作用で液晶の性質を示すライオトロピックなネマチック液晶である poly-p-phenylene terephthalamide/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は、主要部の長さと相転移温度の間に単調な関係があるために、相転移温度をある程度制御して分子を合成することが可能であるが、誘電率の異方性も主要部の長さと単調に相関するため、相転移温度を決めると誘電率の異方性も同時に決まってしまい、両方を制御した分子を合成することはできなかった。

【0004】本願発明は、従来には存在しなかったカーボンナノチューブを用いた液晶材料を提供するとともに、カーボンナノチューブの径と長さと多密度（チューブが何重の構成かということ）などをパラメータとして、誘電率の異方性と転移温度を制御できる液晶材料を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、親水基でチューブ表面が修飾されたカーボンナノチューブを散乱体とし、前記散乱体が親水性溶媒に展開されたコロイド溶液からなることを特徴とする液晶材料である。

【0006】第2の発明は、疎水基でチューブ表面が修飾されたカーボンナノチューブを散乱体とし、前記散乱体が疎水性溶媒に展開されたコロイド溶液からなることを特徴とする液晶材料である。

【0007】第3の発明は、前記カーボンナノチューブが、チューブの長さと径と多密度が揃ったカーボンナノチューブであることを特徴とする第1の発明または第2の発明に記載の液晶材料である。

【0008】第4の発明は、カーボンナノチューブを減圧で親水性ガス雰囲気下で加熱してチューブ表面を親水基で修飾した後、その工程後に得られたカーボンナノチューブを親水性の溶媒に展開する工程からなることを特徴とする液晶材料の合成方法である。

【0009】第5の発明は、カーボンナノチューブを減圧で疎水性ガス雰囲気下で加熱してチューブ表面を疎水基で修飾した後、その工程後に得られたカーボンナノチューブを疎水性の溶媒に展開する工程からなることを特徴とする液晶材料の合成方法である。

## 【0010】

【作用】転移温度や誘電率の異方性の制御は、誘電率の異方性が系統的に変化する分子を溶媒中に展開したライオトロピック (lyotropic) 液晶で実現できる。カーボンナノチューブは、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、1個または複数個入れ子になったものであり、nmオーダーの外径の極めて微小な物質である。カーボンナノチューブは、チューブの直径、管の多密度（何重の管かということ）、チューブの長さ、および溶媒中のカーボンナノチューブの濃度により、誘電率の異方性を制御できる。径が小さく、長さ

3

が長く、濃度が大きいほど、また多重度が小さいほど誘電率の異方性を大きくすることができる。一方、相転移温度は、チューブの径に対する長さの比（アスペクト比）、および濃度で決まる。アスペクト比（長さ／直径）、濃度が大きいほど、転移温度を高くすることができる。本発明によれば、上記特性を生かし、長さ、径、多重度が揃ったカーボンナノチューブを散乱体として用い、溶媒中に展開し、誘電率の異方性と相転移温度がよく制御されたネマチック液晶をつくることができる。

【0011】なお、カーボンナノチューブは、不活性ガス雰囲気下で、炭素棒を電極としてアーク放電による方法などで合成されるが、反応チャンバーの温度を正確に制御すること、つまりナノチューブ生成の反応系の温度を一定温度に保持することによって、ナノチューブの直径と長さを制御でき、アスペクト比も向上させることができる。詳しくは特開平6-157016号公報に示され、ナノチューブの平均長は、反応系の温度が高くなるにつれて長くなり、反応温度を変えることにより長さと直径の異なるカーボンナノチューブを合成できる。

【0012】また、管の多重度が単層に制御されたカーボンナノチューブは、電極の一方に炭素棒を、他方の電極に炭素棒に穴をあけ金属線を挿入したものを用い、原料ガスに炭化水素を用いたアーク放電により合成でき、特願平5-337937号出願明細書に示されている。

【0013】

【実施例】本発明の一実施例を以下に示す。

【0014】まず、親水性溶媒を用いた本発明の液晶の一実施例を示す。カーボンナノチューブ単体は親水基を持たないため、そのままでは親水性の溶媒中に展開することができない。そこでカーボンナノチューブを500℃の減圧水素雰囲気下に40時間以上曝してチューブ表面を水素化する。なお、この際に水素の反応性を高めるため、水素雰囲気下で高圧電極による放電を行い、水素の化学的活性化を行う。この手順で処理したナノチューブは親水性をもち、水、酸やアルカリの水溶液、エタノールなどの親水性の溶媒中でコロイドとなる。直径10オングストロームで長さ1000オングストロームのシングル（単層）カーボンナノチューブを水に展開した場合には、偏向顕微鏡を用いて観察したところ、水1000CC中のナノチューブの数が0.00098mol以上にならないと非等方な誘電率をもつ液晶相は出現しなかった。転移温度は濃度が0.0010mol/Lのとき13℃で、0.0011mol/Lで80℃、0.0

4

012mol/L以上では0℃～100℃の温度範囲で液晶であった。濃度が0.004mol/L以下の場合はナノチューブの濃度が薄いため、光の散乱が少なく溶液がやや濁った程度で表示素子としては実用的ではない。0.05mol/Lで誘電率異方性が約7度になり実用に供することができる。同様にエタノール中でもコロイドになり、0.02mol/Lで誘電率異方性が8度となって実用に供することができた。

【0015】図1に、水中濃度が0.05mol/Lの本発明の親水性液晶の温度に対する誘電率の変化を示す。

【0016】次に疎水性溶媒を用いた本発明の液晶の一実施例を示す。カーボンナノチューブ単体は疎水基を持たないため、そのままでは疎水性の溶媒中に展開することができない。そこでカーボンナノチューブを500℃の減圧メタン雰囲気下に40時間以上曝してチューブ表面にメチル基をつけた。この場合も反応性をあげるためにメタン雰囲気中でアーク放電を行った。この際用いたカーボンナノチューブは4重で直径37オングストローム、長さ420オングストロームである。トルエンを溶媒とした場合には0.010mol/L以上で液晶となり、0.073mol/Lで誘電率異方性が6度になった。転移温度は0.013mol/Lで7℃で、0.015mol/L以上では全温度域（溶媒の沸点の110℃まで）で液晶であった。

【0017】図2に、トルエン中濃度が0.013mol/Lの本発明の疎水性液晶の温度に対する誘電率の変化を示す。

【0018】

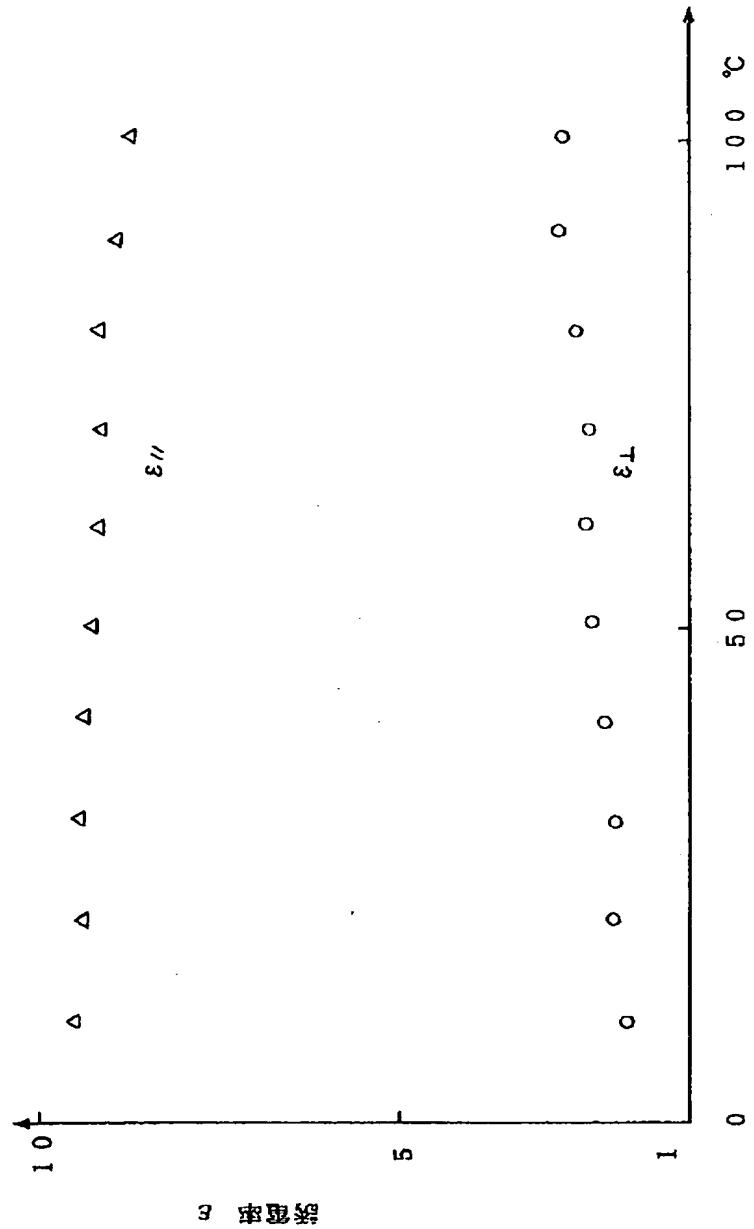
【発明の効果】本発明によれば、従来には存在しなかつたカーボンナノチューブを用いた液晶材料を提供することができるとともに、カーボンナノチューブの径と長さと多重度（チューブが何重の構成かということ）、および溶媒中のカーボンナノチューブの濃度やチューブの径に対する長さの比（アスペクト比）をパラメータとして、誘電率の異方性と転移温度が制御された液晶材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の親水性液晶0.05mol/Lの水中濃度の誘電率の温度変化を示す図である。

【図2】本発明の疎水性液晶0.013mol/Lのトルエン中濃度の誘電率の温度変化を示す図である。

【図1】

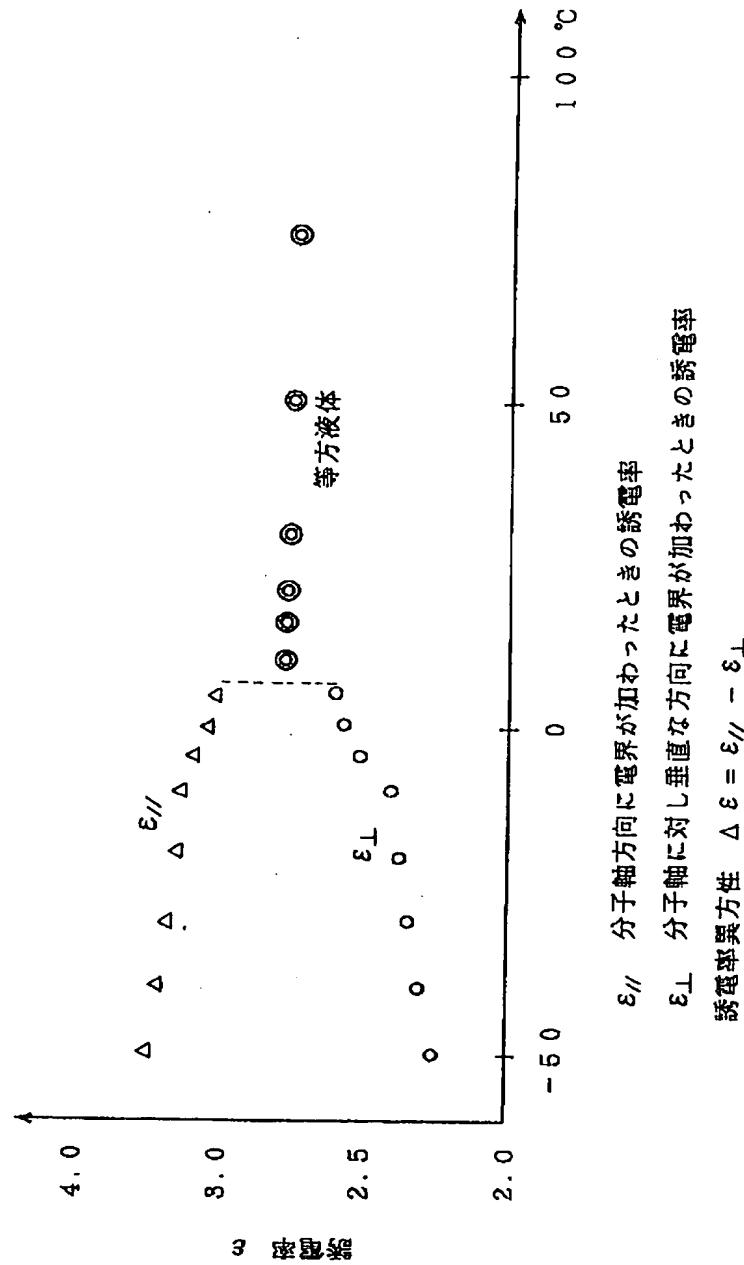


$\epsilon_{\parallel}$  分子軸方向に電界が加わったときの誘電率

$\epsilon_{\perp}$  分子軸に対し垂直な方向に電界が加わったときの誘電率

誘電率異方性  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$

【図2】



$\epsilon_{\parallel}$  分子軸方向に電界が加わったときの誘電率  
 $\epsilon_{\perp}$  分子軸に対し垂直な方向に電界が加わったときの誘電率  
 誘電率異方性  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$

## II部 カーボンナノチューブの調製

6章

# カーボンナノチューブの 可溶化と化学反応

篠原 久典◆*Shinohara Hisanori*  
名古屋大学大学院理学研究科

## 1. カーボンナノチューブを化学者の手へ

「カーボンナノチューブ(CNT)」という言葉を聞いて多くの化学者は何を思い浮かべるだろうか。「フラー・レンの親戚で、非常に長いチューブ状の炭素物質」というのが化学者のもつCNTについての平均的な知識ではあるまい。今まで、CNTはフラー・レン<sup>1)</sup>と比較して一般に化学者にとっては、どちらかというと遠い存在であった。なぜか、理由は単純である。フラー・レンは化学者が得意な“分子”(特異な分子ではあるが)であるのに対して、CNTはその一本一本が“固体”的な物質だからである。実際、C<sub>60</sub>をはじめとする各種のフラー・レンは有機化学的あるいは無機化学的な反応性に富み、今までに非常に多くの化学反応性が調べられてきた。そして、水を含むさまざまな溶媒に溶けるフラー・レン誘導体が合成されている。現在では、ECS(Electrochemical Society)のフラー・レンシンポジウム(Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials)などのフラー・レン関連の国際会議で、有機化学者を中心とする数多くの研究者が新しいフラー・レン誘導体の合成について発表している。これに対して、CNTはその発見<sup>2)</sup>から10年近く経っているのにもかかわらず、最近まで化学反応の研究が進まなかった。CNTはそのままでは溶媒に溶けないからである。

短いCNTでもその“分子量”は、10<sup>7</sup>にも達する。これはC<sub>60</sub>に換算すると、およそ14,000個分に相当する。この点からいってもCNTは、分子というより“固体”とよぶのがよりふさわしい。化学者にとってさらにやっかいなことに、CNTはフラー・レンのようにクロマトグラフィーのような分離手段で精製・単離されていない。われわれは、理想的には、長さ、太さ、キラリティーなどが揃った精製CNTが欲しい。現在までに、CNTを分離精製するための多くの努力がなされている。しかし、ほとんどすべての分離はCNTとそのほかのカーボン(アモルファスカーボンやグラファイトなど)をある程度



1953年 埼玉県生まれ。1979年  
京都大学大学院理学研究科博士  
課程中退。理学博士。おもな研  
究テーマは「フラー・レンとナノ  
チューブを中心とした新規炭素  
物質の創製と探索」。

まで分離するもので、化学者が満足できるような分離・精製からはほど遠いわんや、これらの分離はCNT自身の長さや太さを分離・精製するものではない。

CNTの分離に化学者が得意な液体クロマトグラフィーのテクニックを利用しようにも、通常のCNTはどのような溶媒にも溶けなかつたので、これがかなわなかつた。このため、多くの化学者はCNTに興味を抱きながらも自らの研究対象にすることはなかつた。いや、できなかつたというほうがより正確であろう。CNTについては現在まで、主として固体物理学、物理化学、材料科学や電子工学などの研究者が活発に研究を行つてきた。

しかし、最近になって溶媒に溶けるCNTが合成されるようになり<sup>3)</sup>、にわかにその化学が注目されるようになつてきつた。CNTの化学反応性の研究はようやく始まつたばかりであり、近い将来、この分野で大きなブレークスルーが期待される。本章では、おもに単層CNT(single-walled carbon nanotube; SWCNT)の可溶化、それに必要な切断とさらに化学反応性の発現についての現状とその重要性について述べる。

## 2. CNTの化学反応性

### 2.1 CNT側面の化学修飾

閉じたCNTの骨格構造はフラーレンと同じ、五員環と六員環から形成されている。表面に欠陥がない(理想的に直線状の)CNTがもつ五員環の数は、フラーレンと同様に全部で12個である(オイラーの多面体に関する定理<sup>4)</sup>)。また、CNTの側面(side-wall)の部分はすべて六員環だけからできつていて、1枚のグラフェンシートをつなぎ目がないように円筒状に巻き上げた状態になつてゐる。完全なグラフェンシートは、グラファイトの表面がそうであるように、化学的な反応性は一般に低い。むしろ、フラーレンと同様な立体構造をもつCNTのエンドキャップ(end cap)部分の反応性が高いと予想されている(1章図4参照)。しかし、CNTの全表面積から見るとキャップ部分の占める面積は無視できるほど小さい。このため可能であればCNTの側面への化学的修飾が望ましい。

SWCNTの側面の反応性は低いが、フッ素でコーティング(fluorination)することは可能である<sup>5)</sup>。また、ヒドラジンを用いて脱フッ素化(defluorination)して、再度もとの原料のSWCNTにもどすことも可能であることが示されている<sup>6)</sup>。フッ素化はフラーレンのフッ素化の場合( $C_{60}H_{48}$ )<sup>5)</sup>と同様に、ヘリウムに希釈したフッ素ガスとSWCNTを高温(250~350°C)で反応させることにより行われる。図1にフッ素化の前後と脱フッ素化後のナノチューブの走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope; SEM)像を示す。フッ素化前と脱フッ素化後の像はほぼ同様であるが、フッ素化後のSEM像は明らかに異なつてゐる。図2には、フッ素化されたSWCNTの走査型トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope; STM)像を示す<sup>6)</sup>。この像か

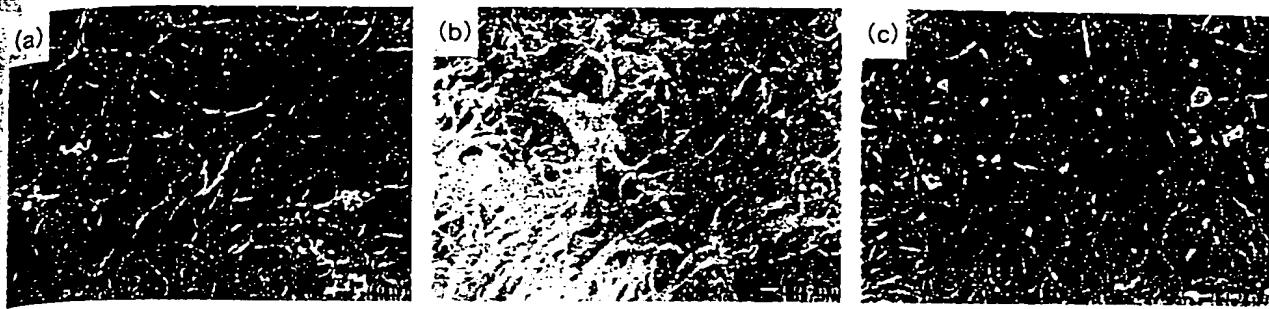


図1 ナノチューブ側面へのフッ素化と脱フッ素化  
(a) 反応前の原料 SWCNT の SEM 像, (b) 325 °Cで 5 時間フ  
ッ素化したあとの SWCNT の SEM 像, (c) ヒドラジンで脱  
フッ素化したあとの SWCNT の SEM 像.

らはフッ素化の具体的な修飾された位置は明確ではないが、CNT 側面の六員環は観測されず、側面にフッ素化が行われていることを示している。また、予想されることだが、フッ素化によって SWCNT の電気抵抗は(5~16 Ωから20 MΩ以上へ)急激に増大する<sup>4)</sup>。



図2 フッ素化されたナノチューブの束  
フッ素化(250 °C, 12時間)された SWCNT の  
STM 像(860 Å × 180 Å).

フッ素化 SWCNT はアルコール溶液中で“溶媒和”されるとの報告<sup>5)</sup>があるが実験的には明らかでない(図3)。これは、フッ素化は一本一本(individual)の SWCNT の側面をフッ素化しているのではなく SWCNT の束(bundle, rope)をフッ素化しているためである。フッ素分子が束の中の個別の SWCNT にいき渡らず、一本一本の SWCNT の側面のすべてがフッ素化されてはいないためであると考えられる。したがって溶媒に溶ける SWCNT を合成するためには、何らかの方法で SWCNT の束をほぐして、一本一本が独立した SWCNT を作製する必要がある。

## 2.2 溶ける CNT の生成——切断 CNT への化学修飾

CNT の側面への化学修飾は、一般に、フッ素化などの特殊な反応を除いて、困難である。CNT の側面はグラフェンのシートと同様に、化学反応性が低いためである。過去10年間に、フラーレンの化学が大きく進歩した最も大きな原因是、C<sub>60</sub>をはじめとする各種フラーレンが有機溶媒に溶解するという性質をもつからであった。グラファイトやダイヤモンド、あるいはカーバ

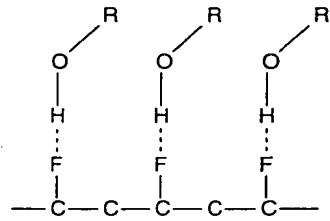
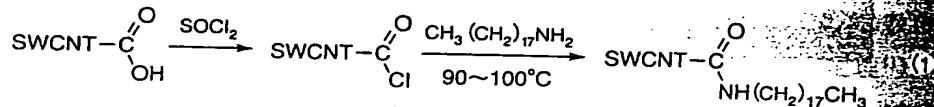


図3 フッ素化された  
SWCNT の側面が、  
アルコール分子によ  
り“溶媒和”されてい  
る概念図

ボンファイバーに代表される繊維状炭素などの炭素物質はすべて不溶性である。これに対してフラーレンは、ベンゼン、トルエンや二硫化炭素に非常によく溶ける(たとえば  $C_{60}$  は、1 ml の二硫化炭素中に 8 mg 溶解する)。しかし、フラーレンのサイズが大きくなるにつれて、これらの有機溶媒による溶解度は急激に小さくなる。これはフラーレンを形成する五・六員環のうち、六員環の数だけが増加して、フラーレンが徐々に“グラファイト化”していくからである。

溶媒に可溶な CNT 生成への第一歩は、短く切断(shortened, cut)された SWCNT で行われた<sup>3)</sup>。CNT を短く切断することにより、(1)通常の 1000~100 分の 1 程度の分子量(長さ)をもち、(2)両端が開いた(開管された)CNT を新たに生成できる。この短く開管された SWCNT の両端に適当な化学修飾を行えば、溶媒に可溶な CNT を合成できる可能性がある。次節で述べる超音波法を用いて 100~300 nm 程度に切断された SWCNT の端をオクタデシルアミン[ODA,  $CH_3(CH_2)_{17}NH_2$ ]とジクロロカルベンを修飾することにより、はじめて“溶ける CNT”[SWCNT-COCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>]の生成が報告された<sup>3)</sup>。オープンエンドの SWCNT に塩酸処理を施したあとに、末端をカルボキシルで修飾する。SOCl<sub>2</sub>でカルボキシル基のヒドロキシ基を塩素置換したあとに、さらにこの塩素を ODA で置換して可溶性(soluble)の SWCNT(s-SWCNT)を生成する(式 1)。



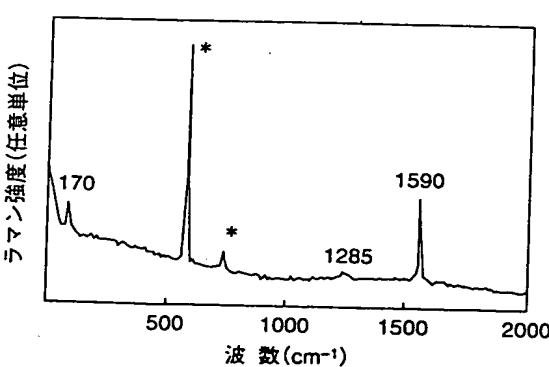
この反応全体としての収率は 60% を超えている。また、この反応過程で重要な点は、ODA と SWCNT-COCl を高温(90~100 °C)で反応させることにある。反応後には SWCNT の体積が数倍にも膨張することが観測されているが、これは通常、束<sup>9)</sup>で存在する SWCNT が熱により剝落して、三本一本の SWCNT になるためである。

s-SWCNT はフラーレンと同様に、ベンゼンやトルエンなどの芳香族溶媒や二硫化炭素、あるいはクロロホルムやジクロロメタンに溶けるが、エタノールやアセトンには不溶である。s-SWCNT の二硫化炭素中でのラマン

### オープンエンド

カーボンナノチューブの両端が開いたものを、オープンエンド(open-end)のナノチューブとよんでいる。アーケ放電法などで生成した(单層および多層)カーボンナノチューブは通常、その両端はフラーレン様に閉じていて、カーボンナノチューブを効率よく官能基化させるためには、オープンエンドにしてこの部分に化学修飾をする必要がある。現在、よく用いられる方法は強酸処理と超音波法を組み合わせたものであるが、自由にオープンエンドのナノチューブをつくるのには、まだ至っていない。カーボンナノチューブをナノテクノロジーの材料として将来頻繁に使うためには、いかにオープンエンドのカーボンナノチューブを効率よく生成できるかに大きく依存している。

図 4 二硫化炭素に溶けた s-SWCNT のラマンスペクトル(1064 nm 励起)  
\*印は二硫化炭素由来のピーク。



スペクトル(図4)<sup>3)</sup>は反応前のSWCNTと同様に、ブリージングモード( $170\text{ cm}^{-1}$ )とストレッチングモード( $1590\text{ cm}^{-1}$ )を示す。ブリージングモードはCNTが呼吸するような(呼吸振動)モードで<sup>10)</sup>、振動数はチューブの直径に反比例する<sup>11)</sup>。150~200  $\text{cm}^{-1}$ に現れるブリージングモードはSWCNTに特徴的なもので、SWCNTのキャラクタリゼーションをするうえで重要な振動モードであるが、CNTの側面が化学修飾されたSWCNTでは必ずしも観測されるとは限らない<sup>4)</sup>。また、s-SWCNTの平均直径は1.31 nmと見積もられた。

s-SWCNTの両端のオープンエンドを電子求引性のジクロロカルベンで修飾することができる<sup>3)</sup>。興味深いことは、ジクロロカルベンの修飾により、半導体キラリティー特性<sup>12)</sup>をもつs-SWCNTの第一電子遷移(バンドギャップ)に起因する近赤外バンド( $5386\text{ cm}^{-1} = 0.67\text{ eV}$ )は消失する(図5)。また、アームチャア型<sup>12)</sup>の金属特性をもつs-SWCNTに帰属される二つのバンド( $9172\text{ cm}^{-1}$ ,  $9791\text{ cm}^{-1}$ )の強度も減少している。ジクロロカルベンの修飾に関する炭素原子は、s-SWCNT全体のわずか2%と見積もられている。つまりSWCNT 1本のバンド構造は、ごく一部の炭素原子の化学修飾で劇的に変化する。

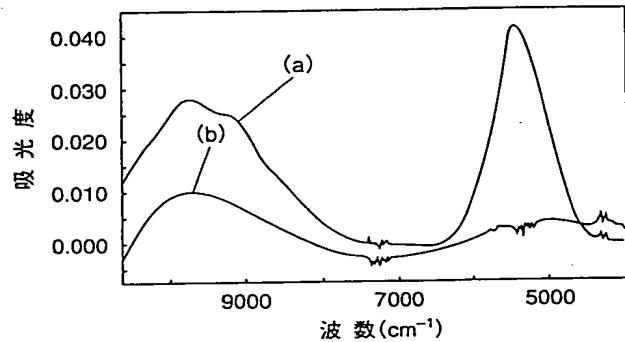


図5 FT近赤外スペクトル  
 (a)s-SWCNTの二硫化炭素溶液,  
 (b)ジクロロカルベンを修飾したs-SWCNTの二硫化炭素溶液。(a)と  
 (b)は同じ重量濃度である。

### 3. CNTの切断(フラーレン・パイプ)

前節では、短く切断されたSWCNTのオープンエンドに化学修飾することにより、有機溶媒に可溶なCNTが合成できることを述べた。それでは、CNTの切断はどのように行われるのであろうか。

CNTの切断は、理想的にはメカニカルに行えればよいが、現状では非常に困難である。現在、最も広く用いられているCNTのエンドオープニングとそれに伴う切断は、酸処理と超音波処理を組み合わせた方法<sup>13)</sup>である。酸化性の濃硫酸(98%)/濃硝酸(70%)の混合(3:1)溶液中でCNTを超音波処理をすると、SWCNTの側面に欠陥性のオープンホール(open hole)が生成する。CNT表面にオープンホールができる機構は解明されていないが、超音波によって溶液中の気泡が破壊されマイクロスコピックな高温領域が生

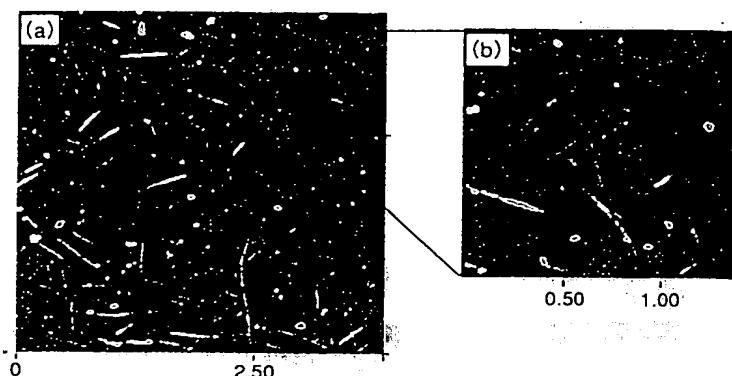


図 6 超音波法によって短く切断された SWCNT のタッピングモード AFM(HOPG 基板上)像

成して、これが CNT 側面を攻撃することに起因しているとされている。<sup>13)</sup>これらのオープンホールがさらに高温領域によって攻撃されると、CNT はその部分から完全に切断される。このように切断された CNT の切り口は、酸化的な溶液中では徐々にエッチングされ、ふたたびエンドキャップを形成して閉じることはない。このような短く切断された SWCNT はパイプ状の長いフラー・レンとも考えられるので、フラー・レン・パイプ(fullerene pipe)<sup>13)</sup>ともよばれている。図 6 に超音波法によって短く切断された SWCNT の原子間力顕微鏡(atomic force microscope; AFM)像<sup>13)</sup>を示す。観測された SWCNT の約半分は、一本一本に剥落した SWCNT である。残りの SWCNT は数本の SWCNT がファンデルワールス力によって集合してバンドルを形成している。

超音波法によって切断された SWCNT の長さ分布<sup>13)</sup>を図 7 に示す。酸処

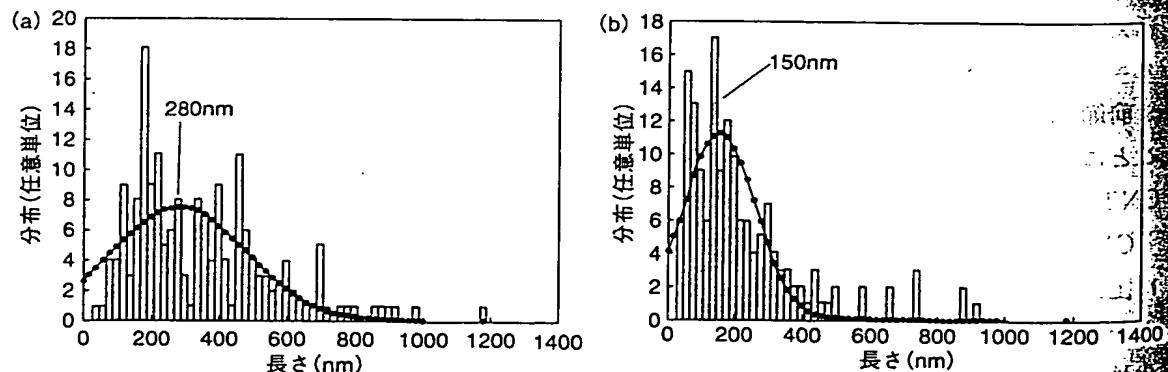


図 7 超音波法によって切断された SWCNT の長さ分布<sup>13)</sup>  
濃硫酸(98 %)/硝酸(70 %)の混合(3 : 1)溶液中で攪拌  
(70 °C, 1 時間)。(a) 前(平均長280 nm), (b) 後(平均長150 nm)の CNT の分布。

理によって CNT の平均長が 280 nm から 150 nm へと短くなっている。2.2 項で述べた可溶な SWCNT の合成は、この方法によって 100~300 nm 程度に切断された CNT で行われた。超音波法は SWCNT の長さを任意の長さに切断できるわけではないが、超音波の周波数、出力や反応時間を調節することにより、ある程度まで長さ分布のピークを変化させることができる<sup>14)</sup>。

#### 4. SWCNT はなぜ溶けるのか

300 nm の長さに短く切断された SWCNT は、約 50,000 個の炭素原子と 25,000 個の六員環をもち、その分子量は約 600,000 Da<sup>\*1</sup> に相当する。これは分子量としては高分子の領域である。分子量的には SWCNT の一本一本が溶媒中で分散する(つまり、可溶な)ことができる CNT であるが、このままでは溶ける SWCNT にはならない。溶ける CNT にするためには、2.2 項で述べたような、オープンエンドへの化学修飾が必要となる。

強酸中の超音波法で SWCNT を切断すると、切断面のダングリングボンドはカルボン酸で終端する(図 8)<sup>3,13)</sup>。2.2 項で、SWCNT の端をオクタデシルアミン[ODA,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ ]とジクロロカルベンを修飾すること

\*1 Da については 12 章用語解説を参照。

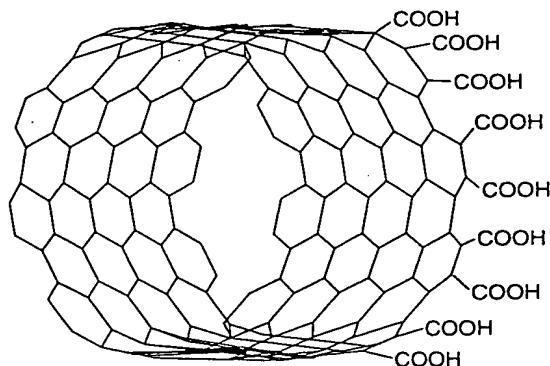


図 8 カルボン酸で修飾された、アームチェア型(10,10)-SWCNT-COOH のエンド構造の模式図

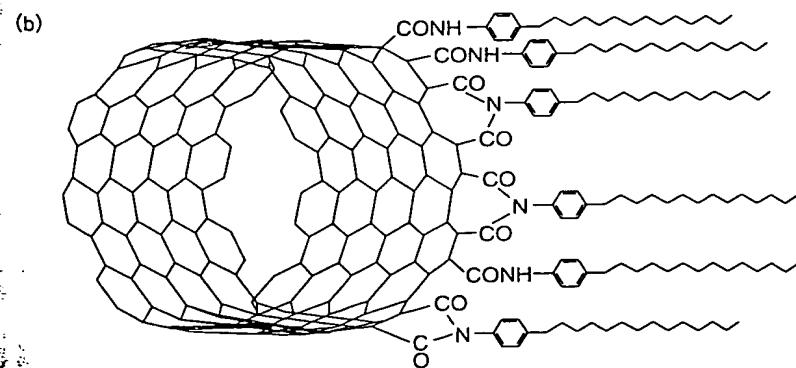
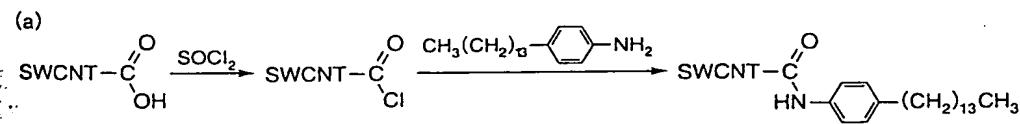


図 9 s-(10,10)-SWCNT-CONH-4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>  
(a) 反応スキーム、(b) 終端の構造の模式図。

により、ベンゼンなどの有機溶媒に可溶な SWCNT が合成されることを述べた。この反応における中間体、SWCNT-COCl に 4-ドデシルアニリンを反応させるとさらに溶解度の高い CNT、SWCNT-CONH-4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>[アルキルアリルアミンである 4-ドデシルアニリン、4-CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>付加]を合成できる(図 9)<sup>15)</sup>。この s-SWCNT は赤外/ラマン光、<sup>1</sup>H-NMR および AFM などによってその構造の推定がなされている<sup>15)</sup>。SWCNT-CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>や SWCNT-CONH-4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>が CNT の側面ではなく、オープンエンドだけのきわめて局所的な化学修飾にもかかわらず可溶になるのはなぜだろうか。CNT はどのような場合に可溶になるのか。

100~300 nm 程度まで短く切断された SWCNT は、3 節でも述べたように、外径 1.4 nm で内径が 1.0 nm の長いフラーレンのパイプと見なせる。つまり、CNT の内部には巨大な(?)真空の空間が存在する。s-SWCNT がベンゼンなどの溶媒に溶けるときには、おそらく溶媒分子は CNT の内部空間にも入り込むのであろう。直径 1.0 nm 前後の CNT がつくる空間には、ベンゼンなどの溶媒分子は自由に出入りできるはずである。切断され化学修飾された s-SWCNT が溶媒に可溶になる大きな理由は、ここにあると考えられる。この場合、SWCNT は通常の溶液化学的な意味で、溶媒分子に充分に“溶媒和”されるのである。

また、可溶な SWCNT の合成は、CNT の分離・精製の点においても重要である。s-SWCNT は、フラーレンがそうであったように、GPC(gel permeation chromatography)などの液体クロマトグラフィー<sup>16)</sup>を用いて将来、高いレベルでの分離・精製がなされる可能性が高いからである。

## 5. SWCNT の内部空間を利用したナノリアクター

前節では SWCNT の内部空間が、CNT の可溶性に重要な役割を果たす可能性を指摘した。では、視点を変えて SWCNT の内部空間を化学反応の“場”に積極的に利用できないであろうか。直径 1.0 nm 前後で長さが 100~300 nm の空間は将来、究極の極微サイズ(ナノスケール、サブナノスケール)の化学反応の場になりうるのではないか。光化学反応、異性化反応、縮合反応、酸化還元反応あるいは付加・分解反応などを、s-SWCNT の内部空間で行うこととはできないだろうか。筆者は、非常に大きな可能性があると考える。実際、SWCNT の内部空間には C<sub>60</sub><sup>17)</sup>などのフラーレン<sup>18)</sup>や金属内包フラーレン<sup>19)</sup>さえも非常に高収率で内包されることが最近わかつってきた。

ごく最近になって、ガドリニウム金属内包フラーレン Gd@C<sub>82</sub>を一次元結晶で内包した SWCNT である(Gd@C<sub>82</sub>)<sub>n</sub>@SWCNT が高収率で多量に合成された<sup>18)</sup>。(Gd@C<sub>82</sub>)<sub>n</sub>@SWCNT の高分解能の透過型電子顕微鏡(TEM)写真(図10)を見ると、SWCNT の内部空間がもつ大きな可能性と重要性が理解される。内径 1.0 nm の SWCNT の空間(反応場)に、直径 1.0 nm の金

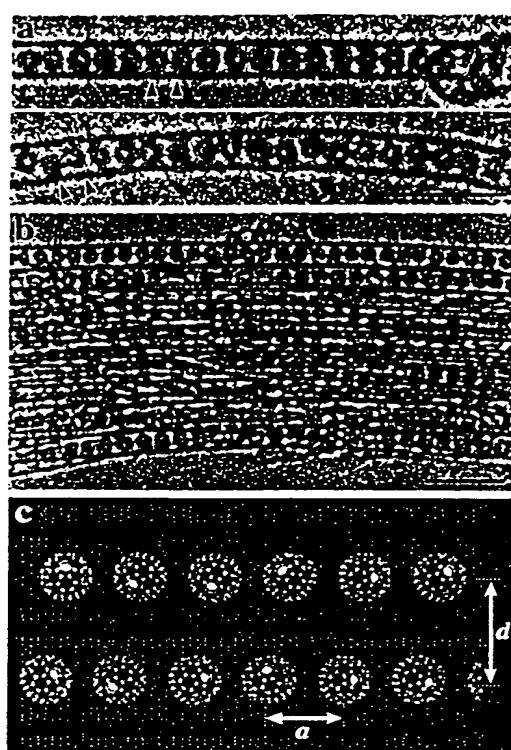


図10 ガドリニウム金属内包フラーレン( $Gd @ C_{82}$ )を一次元結晶的に内包した SWCNT, すなわち $(Gd @ C_{82})_n @ SWCNT^{18}$   
(a) 1本, (b) バンドルの TEM 写真, (c) そのモデル図.

内包フラーレンが一次元的に、かつ最密に充填されている。あたかも、これから起こる SWCNT の内部でのフラーレンの反応を待っているかのようである。

反応容量がマイクロスケールの空間を利用したマイクロリアクター(microreactor)<sup>20</sup>が近年注目を浴びている。マイクロリアクション(micro-reaction)は精密工学や医療・診断分野のみならず、化学工学の分野でも大きな関心を集めている。以上に述べたように、SWCNT はマイクロリアクターよりもさらに1000分の1 小さい極微の反応容器(ナノリアクター)になる可能性がある。CNT は21世紀の化学反応の研究にも、多大な影響を与える可能性がある。CNT が化学者を(フラーレンがそうであるように)虜にする日は近い。

#### 参考文献

- 1) 篠原久典, 齋藤弥八, 「フラーレンの化学と物理」, 名古屋大学出版会(1997).
- 2) S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- 3) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. P. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science*, 282, 95 (1998).
- 4) E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, 296, 188 (1998).
- 5) H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fisher, A. R. McGhie, W. J. Romanov, J. P. McCauley, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5475 (1991).

- 6) K. F. Kelly, I. W. Chiang, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, Y. Wang, G. E. Scuseria, C. Radloff, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 445 (1999).
- 7) E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4318 (1999).
- 8) たとえば文献1)の pp. 40, 41 を参照。
- 9) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- 10) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes," Imperial College Press (1988).
- 11) R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **57**, 4145 (1998).
- 12) たとえば文献1)の9章(p. 233)を参照。
- 13) J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. R. Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, **280**, 1253 (1998).
- 14) Z. G. Wang, T. Okazaki, T. Sugai, H. Shinohara, *Chem. Phys. lett.*, submitted.
- 15) M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Adv. Mater.*, **11**, 834 (1999).
- 16) たとえば文献1)の4章(p. 37)を参照。
- 17) B. W. Smith, M. Monthioux, D. E. Luzzi, *Nature*, **396**, 323 (1998).
- 18) K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000).
- 19) H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000).
- 20) "Microreaction Technology," ed. by W. Ehrfeld, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1998).

著者様 7/9/2-24/91

よろしくお恵みに

おめで

一ポンチノチューブ——ナノテバイスへの挑戦

01年1月30日 第1版第1刷 発行

編 著 田中 一穂  
発 行 者 管根 良介  
編集担当者 平 勝幸  
 鶴見 鶴男  
 柏井 文子

検印既止

発行所 創化学園

〒600-8065 京都市下京区宮小路通五条上ル

編集部 TEL 075-352-3711 FAX 075-352-0371

営業部 TEL 075-352-3373 FAX 075-351-8303

受付 01010-7-5702

E-mail webmaster@kagakudojin.co.jp

URL http://www.kagakudojin.co.jp

印刷 创化学園印刷社

製本 清水製本所

注記・落丁本は送料小社負担にてお取りかえいたします。

Printed in Japan © K. Tanaka 2001

出版初秋・内製本第1刷 ISBN4-7598-0732-2